

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-127094

(43)Date of publication of application : 19.05.1989

(51)Int.Cl.

C02F 1/28

(21)Application number : 62-285987

(71)Applicant : CHICHIBU CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1987

(72)Inventor : MAEDA SHIGERU
SUDO KAORU**(54) REMOVAL OF ARSENIC****(57)Abstract:**

PURPOSE: To efficiently remove arsenic in a waste liquid in low cost, by bringing the arsenic-containing waste liquid into contact with porous limestone having a void ratio of 10W50cm²/g to adsorb arsenic in the waste liquid by the porous limestone on the surface thereof or the pores thereof.

CONSTITUTION: An arsenic-containing waste liquid is brought into contact with porous limestone having a void ratio of 10W50cm²/g to adsorb arsenic in the waste liquid by the porous limestone on the surface thereof or in the pores thereof to remove the same. The arsenic adsorbing capacity of the porous limestone can be still more increased by treatment using a chemical agent such as ferric chloride, aluminum sulfate, magnesium nitrate, ferric hydroxide or glutaraldehyde. When the aforementioned method is adapted, the separation (filtering) of the porous lime stone having adsorbed arsenic and the waste liquid becomes easy and, further, the porous limestone is present in large quantities and advantageous because of low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-127094

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月19日

C 02 F 1/28

E-8616-4D

審査請求 有 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ヒ素の除去方法

⑯ 特 願 昭62-285987

⑰ 出 願 昭62(1987)11月12日

⑱ 発 明 者 前 田 滋 鹿児島県鹿児島市宇宿町1576番地の6

⑲ 発 明 者 須 藤 薫 東京都文京区本郷1丁目28番23号 弓町秩父ビル 秩父セメント株式会社弓町分室内

⑳ 出 願 人 秩父セメント株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番6号 日本工業倶楽部内

㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

許請求の範囲第1項又は第2項記載のヒ素の除去方法。

1. 発明の名称

ヒ素の除去方法

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

2. 特許請求の範囲

技術分野

1. ヒ素を含有する廃液を空隙率10～50 vol-%の多孔質石灰石と接触せしめ、該廃液中のヒ素を該多孔質石灰石の表面および細孔内に吸着せしめることを特徴とするヒ素含有廃液中のヒ素の除去方法。

本発明は、ヒ素を含有する廃液中からヒ素を分離、除去する方法に関するものである。

従来の技術

2. 多孔質石灰石が珊瑚石灰石である特許請求の範囲第1項のヒ素の除去方法。

ヒ素は除草剤、農薬、殺虫剤、防腐剤、飼料添加物や各種製造工程での触媒、また、医療分野等において現在幅広く使用されている有用元素である。他方、化学工場、金属精錬所等からの廃液中に化合物として存在するヒ素はその毒性が極めて強く、今日廃液中のヒ素分による環境汚染が社会的問題となっている。

3. 多孔質石灰石が予め塩化第二鉄、硫酸アルミニウム、硝酸マグネシウム、水酸化第二鉄およびグルタルアルデヒドの中のいずれか一種又は二種以上により処理されたものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載のヒ素の除去方法。

従来、ヒ素含有廃液中のヒ素の除去法として最も一般的に行われている方法として金属水酸化物、特に水酸化第二鉄による共沈法がある。然しながら、この方法によれば多量の薬剤の添加が必要で

4. 多孔質石灰石が焼成処理、湿潤処理またはノストック薬体固定化処理されたものである特

あり、また得られた沈殿は沈降性、浮遊性が悪い
ため固液分離装置に多額の設備投資を要し、また
固液分離後の沈殿の脱水性が悪く、処理後多量の
スラッジが発生するという難点がある。

他の方法として、活性炭、活性アルミナ、金属
添着活性炭あるいはキレート樹脂等による吸着除
去法、水酸化第二鉄沈殿浮選法が検討されている
が、いずれもヒ素吸着スラッジの処理面やコスト
高になる等の点で問題があり、未だ十分に満足の
できる方法は得られていない。

〔発明の概要〕

本発明者らは、上記の様な問題点のないヒ素の
除去方法について鋭意検討を行っている過程で、
珊瑚石灰石等の特定の多孔質石灰石が予期せぬヒ
素吸着能を有することを見出し、かかる石灰石を
使用した効率的なヒ素除去方法について研究を重
ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明によるヒ素の除去方法は、ヒ
素を含有する廃液を空隙率10～50 ml/gの多
孔質石灰石と接触せしめ、該廃液中のヒ素を該多

孔質石灰石の表面および細孔内に吸着せしめるこ
とを特徴とするものである。本発明は、好ましい
態様として、上記多孔質石灰石に特定の処理を施
すことにより、ヒ素除去効率が一層向上したヒ素
の除去方法を包含するものである。

本発明のヒ素の除去方法によれば、ヒ素の吸着
した多孔質石灰石と廃液との分離（浮遊）が容易
であり、また、かかる多孔質石灰石は国内に多量
に存在し、かつ安価なものであるので、コスト的
にもきわめて有利である。

〔発明の具体的な説明〕

多孔質石灰石

本発明でヒ素吸着剤として使用する石灰石は、
空隙率10～50 ml/g、好ましくは15～35
ml/gを有する多孔質の石灰石である。ここで、
空隙率の測定には、水銀圧入ポロシメーターを使
用している。このような多孔質石灰石の代表的な
ものは、珊瑚石灰石（以後コーラルと称する）で
ある。いま鹿児島県徳之島産コーラルを例にとり、
その組成を示すと次の通りである。

lg. loss	42.77
insol.	0.51
SiO ₂	1.87
Al ₂ O ₃	0.38
Fe ₂ O ₃	0.08
CaO	52.92
MgO	0.77
Total	99.30
(CaCO ₃)	(94.45)

本発明による多孔質石灰石によるヒ素の吸着除
去は、該石灰石表面での吸着および細孔内にヒ素
が取り込まれることにより行われるものであるた
め、吸着剤としての石灰石に吸着されるヒ素量は、
石灰石の空隙率に大きく左右される。本発明にお
いて使用され得る多孔質石灰石はその空隙率が
10～50 ml/gのものであって、空隙率が10
ml/gに満たないものでは、ヒ素吸着能力が小さ
く、本発明における使用には不適である。例えば、
大理石のような結晶質石灰石はその空隙率が約
0.002 ml/g程度と小さく、本発明の多孔質

石灰石として使用することはできない。

本発明の多孔質石灰石は粉砕物の形態で使用さ
れることがヒ素吸着能力の点で好ましい。これは、
粉砕により比表面積、即ちヒ素吸着可能面積が増
大するからであるが、他方、極度に粉砕が進むと、
逆にヒ素吸着能力は低下する。この理由は明確で
はないが、粉砕による細孔径の変化に関係してい
るのかもしれない。本発明においては、一般に粒
径0.1～4.5 mm、好ましくは0.2～3.0
mmの粉砕物が好ましく使用される。

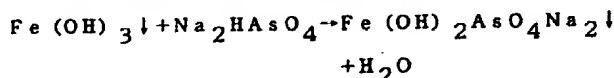
石灰石の各種処理

本発明で用いられる多孔質石灰石のヒ素吸着能
は、以下に述べる各種薬剤その他による処理によ
り一層増大され得る。まず薬剤による処理として
は、塩化第二鉄、硫酸アルミニウム、硝酸マグネ
シウム、水酸化第二鉄、グルタルアルデヒド等によ
る処理を挙げることができる。これら薬剤による
処理は、単独もしくは二種以上の薬剤による併
用処理により行われる。薬剤による処理は、一般
に上記多孔質石灰石を上記薬剤の溶液中に一定時

間浸漬し、乾燥することにより行われるが、溶液中の薬剤濃度、処理時間等の処理条件は使用する薬剤の種類等により異なる。一例として塩化第二鉄による処理についてみると、例えば40% FeCl_3 水溶液に多孔質石灰石の粉砕物を30分間浸漬し、水洗した後、100℃で乾燥することにより行うことができる。

次に、薬剤以外による処理方法としてはまず焼成処理がある。これは多孔質石灰石を一定時間、一定温度で熱処理するものであり、処理時間は0.5～3時間、特に1～2時間、処理温度は500～750℃、特に600～700℃が好ましい。別の処理法として湿潤処理がある。この処理は、多孔質石灰石を水道水中にて所定時間煮沸して細孔中の空気を追い出し、その後十分に水洗することによりなされるもので、この処理の場合は水洗後の乾燥は行わない。更に別の処理法としてノストック（藻類）による固定化処理を挙げることができる。これはノストックを多孔質石灰石上にて培養、固定化させるものである。

なヒ素化合物を接触させると、ヒ素化合物は多孔質石灰石上の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と錯体を形成し固定化される。コロイド状水酸化鉄とヒ素水素二ナトリウムとの反応には次の如き反応を含む。



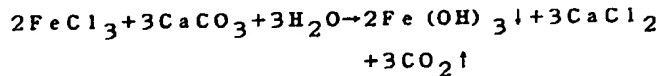
すなわち、無処理石灰石と比較して、塩化第二鉄処理石灰石の場合、そのヒ素吸着能力について、化学吸着による寄与が大きいと思われる。他の薬剤処理についても、吸着のメカニズムの差異はあっても、同様に化学吸着の寄与による吸着能向上が推考され得る。また焼成処理については、石灰石表面細孔の内部への連続気孔化により、湿潤処理については、細孔内の空気の除去により、いずれも有効ヒ素吸着面積が増加することによりヒ素吸着能が向上するものと推察される。

ヒ素含有廃液の処理

本発明の方法によるヒ素含有廃液からのヒ素の除去は、該廃液と前記多孔質石灰石もしくは上述の各種処理を施した該石灰石とを接触せしめ、該

上述の各種処理により、前記多孔質石灰石のヒ素吸着能力の向上がなされるわけであるが、その理由として、例えば塩化第二鉄による処理について考察した場合、次のようなことが推察され得る。

多孔質石灰石と塩化第二鉄水溶液を接触させると、多孔質石灰石の表面で主に以下の如き反応が進行すると考えられる。



即ち、多孔質石灰石の成分である CaCO_3 と FeCl_3 とが反応し、 CaCO_3 の一部は分解して炭酸ガスを発生させながら、 CaCl_2 として溶解する。その時鉄はコロイド状水酸化鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を主成分とする）となり多孔質石灰石上に沈澱する。多孔質石灰石の表面には細孔が多数存在し、その細孔内に沈澱した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は脱離し難く、多孔質石灰石に強く保持される。

コロイド状 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈澱を保持した多孔質石灰石に廃液中のヒ素水素二ナトリウムのよう

石灰石表面および細孔内にヒ素分を吸着せしめることによりなされるわけであるが、接触の手段としては、固定層、移動層、流動層などの公知の手段が用いられる。接触温度、接触時間等の接触条件は特に制限されないが、一般に10～50℃、好ましくは20～25℃、常圧の下で行われ、接触時間は通常0.1～30時間、好ましくは0.2～24時間である。

〔実施例〕

以下、本発明の効果を実施例により具体的に説明する。

実施例1

徳之島サンゴ石灰石（コーラル）をジョークラッシャーで粉砕した後、篩で分級し、5～6メッシュ、6～20メッシュ、20～150メッシュ、150メッシュパス、に粒度を調整した。その後、水が白濁しなくなるまで水洗いし、最後にイオン交換水で2度洗い、乾燥器中（100℃）で乾燥した。

ヒ素濃度として2 ppm あるいは8 ppm に調整し

た、ヒ酸水素二ナトリウム水溶液50mlと、上記で粒度を調整したコーラル各40gを100ml三角フラスコに入れ、パラフィルムで三角フラスコをシールして、10日間、室温(20~25℃)にて放置した。その後、ろ過し、ろ液中のヒ素濃度をジエチルジチオカルバミン酸銀法によって定量した。

ヒ素初濃度8ppmの場合の実験結果を表1に示す。

表1 ヒ素除去に及ぼすコーラル粒度の影響

コーラル粒度 (メッシュ)	コーラル濃度 (kg/l)	水相ヒ素濃度 (ppm)
—	—	8.0
5~6	0.8	2.3
6~20	0.8	1.6
20~150	0.8	0.5
150~	0.8	0.7

粒度が小さくなるにつれて、水相中のヒ素濃度の低下が大きくなっている。これは、150メッシュまでのコーラルの表面積が、粒度の減少とともに大きくなったためと考えられる。コーラル粒度が150メッシュ以下では、20~150メ

ッシュよりも水相中のヒ素濃度が高くなっているが、これは、コーラルの細孔径との関係とも考えられる。

実施例2

実施例1で得られた5~6メッシュサイズのコーラルにつき、以下の様に各種処理コーラルを調製した。

FeCl₃処理コーラル

コーラルを40%FeCl₃・6H₂O水溶液に30分間浸し、その後、十分に水洗し、100℃で乾燥した。この乾燥したコーラルをFeCl₃処理コーラルとした。

MgNO₃処理コーラル

50%MgNO₃水溶液に30分間浸し、その後十分に水洗し、100℃で乾燥した。

グルタルアルデヒド処理コーラル

2.5%グルタルアルデヒドに30分間浸し、その後十分に水洗し、100℃で乾燥した。

MgNO₃+Fe(OH)₃処理コーラル

上記のMgNO₃処理コーラルをFe(OH)₃を生成させた溶液中に30分間浸し、その後十分に水洗し、100℃で乾燥した。

湿潤処理コーラル

蒸留水中にて、30分煮沸し、細孔中の空気をおい出した。その後十分に水洗し、乾燥しなかった。

ノストック固定化コーラル

コーラルをノストック藻体懸濁液に入れ、30分間氷冷しながら、超音波洗浄機にかけた。その後、コーラルのみを取り出し、十分に水洗後、培養した。培養によってコーラルにノストックが固定化され、これをノストック固定化コーラルとした。上記により調製した各処理コーラルを用い、実施例1と同様にヒ素の吸着実験を行った。

結果を表2に示す。尚、対照として無処理コーラル(5~6メッシュ)につき実施例1で得られた結果を併記した。

表2 各処理コーラルによるヒ素吸着実験結果

処理法	コーラル濃度 (kg/l)	水相ヒ素濃度 初濃度 (ppm)	水相ヒ素濃度 最終濃度 (ppm)
無処理	0.8	8.0	2.3
FeCl ₃	0.8	8.0	0.0
MgNO ₃	0.9	2.3	0.0
グルタルアルデヒド	0.8	2.3	0.1
MgNO ₃ +Fe(OH) ₃	1.0	2.3	0.0
湿潤	0.8 (湿潤)	8.0	1.9
ノストック固定化	0.8 (湿潤)	2.0	0.05

表2の結果より、全ての処理コーラルは、無処理コーラルを使用した場合よりもヒ素除去に有効であることがわかる。特に FeCl_3 処理コーラルの場合は、8.0ppmのヒ素を完全に除去できた。また、湿潤処理の場合は、コーラルの細孔中の空気を追い出しただけであるが、ヒ素除去能が向上している。これは、コーラルの有効表面積が大きくなったためであると考えられる。

実施例3

実施例1と同様の方法で調製した5~8メッシュおよび8~120メッシュサイズの無処理コーラル各40gを、50mlのヒ酸水素二ナトリウム水溶液を入れた200ml三角フラスコに入れ、振とう器にかけて表3に示す各時間経過後のヒ素溶液濃度を測定した。測定は原子吸光分光光度分析装置(日本ジャーナル・アッシュ社製、AA-855)を使用し、フレイムレス原子吸光分光光度法により行った。

結果を表3及び第1図に示す。

表3 無処理コーラル使用による
溶液ヒ素濃度の減少

	5~8 mesh		8~120 mesh	
	1回目	2回目	1回目	2回目
0分後	12.7 (ppm)	12.4 (ppm)	12.7 (ppm)	12.4 (ppm)
30分後	9.0	9.3	6.3	6.5
1時間後	8.2	8.5	3.6	5.4
6 "	7.4	7.3	2.3	4.4
12 "	4.3	5.1	2.2	3.2
24 "	4.0	2.9	1.8	2.6
72 "	3.1	2.7	1.7	2.2
最終ヒ素 吸着量(μg)	480	485	550	510

表3および第1図より、粒度の小さなコーラルの方が吸着速度が大きいことがわかる。これはコーラルの表面積の違いによるものと思われる。72時間後のヒ素吸着量についても5~8メッシュでは480μg、8~120メッシュでは550μgと差異が認められる。

実施例4

実施例3で得た5~8メッシュサイズのコーラルを、電気炉中にて650℃で2時間熱処理し、焼成処理コーラルを得た。濃度8.07ppmのヒ酸水素二ナトリウム水溶液を、実施例3と同様の方法で上記熱処理コーラルに接触させ、該ヒ素溶液濃度の経時変化を調べた。また、対照実験として無処理コーラルによるヒ素吸着実験を同時に行った。

結果を表4および第2図に示す。



表4 焼成処理コーラル使用による
溶液ヒ素濃度の経時変化

	焼成処理 コーラル	無処理 コーラル
0分後	8070 (ppb)	8070 (ppb)
10 "	3000	6540
30 "	1420	6350
1時間後	890	5560
6 "	160	2600
12 "	84	1640
24 "	34	1120
72 "	14	430
最終ヒ素 吸着量 (μg)	403	382

焼成処理コーラルと無処理コーラルで吸着速度の違いを比較すると、焼成したコーラルの方が遥かに大きいことがわかる。1時間後では焼成したものは、1/10位まで溶液ヒ素濃度は減少しているが、無処理の方は、1/2にもなっていない。

これは、焼成によりコーラル表面の気孔が連続

気孔として内部にまでおよび、それにより表面積が、増大する為と考えられる。

実施例5および6

実施例3で得た5~8メッシュサイズのコーラルを、濃度1%、2%および4%の塩化第二鉄水溶液にて実施例2と同様に処理して得た

FeCl_3 処理コーラル (実施例5) および濃度1%、2%および4%の硫酸アルミニウム水溶液にてこれと同様に処理して得た。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 処理コーラル (実施例6) につき、実施例4と同様にヒ素の吸着実験を行った (但し、ヒ素溶液の初濃度は18.0 ppm)。尚、対照として無処理コーラルによるヒ素吸着実験を同時に行った。

結果を表5および表6に示す。

表5 FeCl_3 処理コーラル使用による
溶液ヒ素濃度の経時変化

	無処理 コーラル (ppm)	FeCl_3 1%処理コーラル (ppb)	FeCl_3 2%処理コーラル (ppb)	FeCl_3 4%処理コーラル (ppb)
0 分後	18.0	18000	18000	18000
10分後	14.2	240	29	1
30分後	12.2	150	8	1
1時間後	8.3	83	2	1
6時間後	5.9	89	5	10
12時間後	4.5	87	5	40
24時間後	2.0	76	30	25
72時間後	1.6	75	34	25

表6 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 処理コーラル使用による
溶液ヒ素濃度の経時変化

	無処理 コーラル (ppm)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1%処理コーラル (ppb)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2%処理コーラル (ppb)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 4%処理コーラル (ppb)
0分後	18.0	18000	18000	18000
10分後	14.2	52	45	28
30分後	12.2	36	39	26
1時間後	8.3	48	38	28
6時間後	5.9	50	37	30
12時間後	4.5	29	36	35
24時間後	2.0	28	29	25
72時間後	1.6	10	12	11

FeCl_3 処理コーラルと無処理コーラルの吸着速度を比較すると、無処理の方はppmのオーダーであるのに対し、 FeCl_3 処理したものは、10分後に既にppbのオーダーになっている。これはコーラル表面上のFe分によるヒ素の化学吸着の速度が極めて大きい為と考えられる。又12, 24, 72時間後、溶液ヒ素濃度が上がっているが、これは長い時間振とうしていた為、コーラルが微細化され沈降せずに浮いていた為と考えられる。

$Al_2(SO_4)_3$ 処理コーラルについても、前項の $FeCl_3$ 処理コーラルと同様無処理コーラルに比べて速かに吸着速度が大きいことが分かる。

実施例 7

第3図に示すような装置を用い、カラム法によるヒ素の吸着実験を行った。まず実施例3で得た5~8メッシュサイズの無処理コーラル50gとイオン交換水30mlをカラムに入れ、ヒ酸水素二ナトリウム溶液(濃度4900ppb)を滴下スピード8ml/6minで滴下した。1本の試験管に8.4mlずつフラクションコレクターで採取し、採取液について、フレイムレス原子吸光光度法によりヒ素の定量を行った。ここで吸着剤充填カラムには、内径20mm、高さ30mmのガラス管を用い、8.4mlごとの分取には、GILSON社製マイクロフラクションネーター(FC-80K)を用いた。

結果を表7および第4図に示す。

表 7

本 数	溶液ヒ素濃度 (ppb)
1	4.8
2	4.8
3	10.6
4	337
5	664
10	2490
15	3600
20	3750
25	3800
30	3980
35	3980
40	4500
45	4770
50	4900
55	4900

実施例 8

実施例7の無処理コーラルに代えて実施例4の焼成処理コーラルを使用し、実施例7同様にカラ

ム法によるヒ素の吸着実験を行った。但し、滴下したヒ素水溶液濃度は5670ppb、滴下スピードは8.20ml/6minであった。

結果を表8および第5図に示す。

表 8

本 数	溶液ヒ素濃度 (ppb)
1	8.5
2	17.4
3	39.2
4	119
5	491
10	1460
15	2510
20	4030
25	4250
30	4770
35	5220
40	5440
45	5450
50	5540
55	5600
60	5600
70	5670
80	5670

実施例9

実施例7の無処理コーラルに代えて、実施例5で得た2% FeCl_3 処理コーラルを使用し、実施例7同様にカラム法によるヒ素の吸着実験を行った。但し、滴下ヒ素水溶液の濃度は4780 ppb、滴下スピードは8.30ml/6minであった。

結果を表9および第6図に示す。

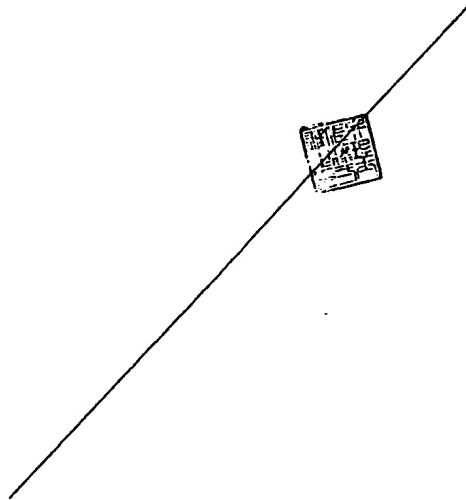


表 9

本 数	溶液ヒ素濃度 (ppb)
1	9.1
2	19.8
3	37.2
4	63.6
5	122
10	486
15	1120
20	1437
25	1660
30	2490
35	2520
40	2910
45	2940
60	3320
65	3530
75	3830
80	4210
90	4660
100	4780

実施例10

ヒ素濃度12.7ppmのヒ酸水素二ナトリウム溶液100mlを、実施例5で得た4% FeCl_3 処理コーラル80gで処理し、該溶液内のヒ素をほぼ100%吸着させた。このヒ素吸着コーラルをpH1, 2, 3, 4, 5に調整した水20ml中にそれぞれ10gずつ入れ、1日後、15日後、30日後のヒ素の脱離を調べた。

結果を表10に示す。

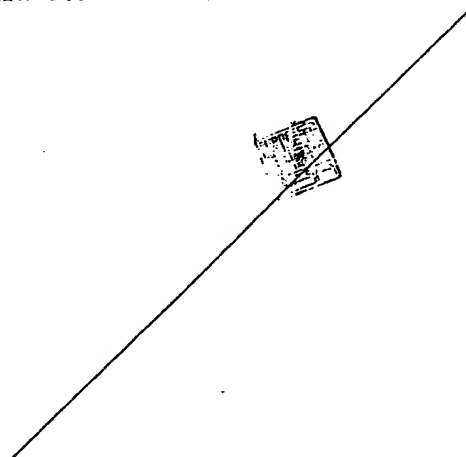


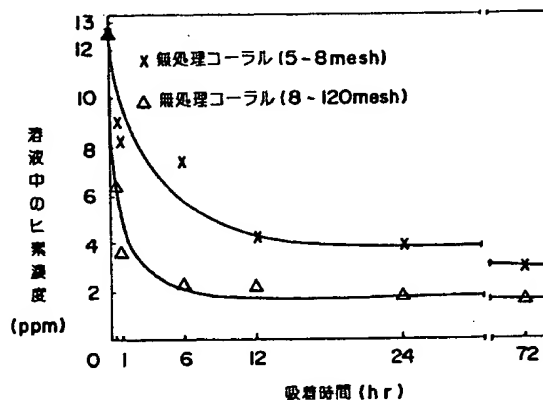
表 10

	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5
1 日 後	43	22	18	24	2
15 日 後	0.86	0.44	0.36	0.48	0.04
30 日 後	0.54	0.28	0.23	0.30	0.03
1 日 後	15	11	32	48	16
15 日 後	0.3	0.22	0.64	0.96	0.32
30 日 後	0.19	0.14	0.40	0.60	0.20
1 日 後	51	37	23	17	6
15 日 後	1.02	0.74	0.46	0.34	0.12
30 日 後	0.64	0.47	0.29	0.21	0.08

pHの違いによる4% FeCl_3 処理コーラルに吸着したヒ素の脱離を調べたものであるが、30日経過しても1%も脱離が起っていない。一度吸着したものは、なかなか脱離しないことがわかる。

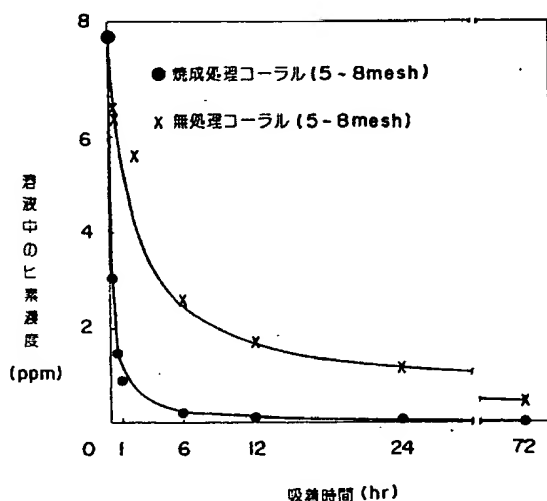
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例3、第2図は実施例4、第4図は実施例7、第5図は実施例8、そして第6図は実施例9の結果をそれぞれ示すグラフである。第3図は実施例7～9におけるカラム法によるヒ素の吸着実験に使用した装置を示す説明図である。

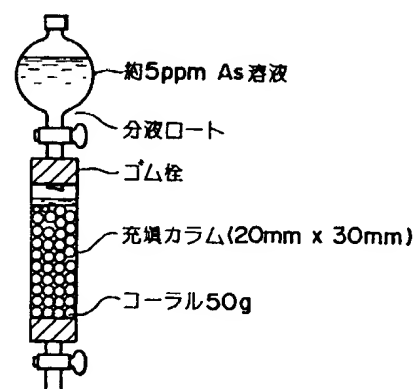


第1図

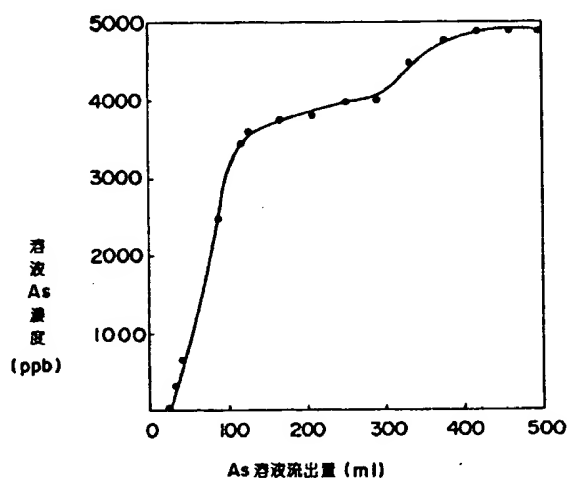
出願人代理人 佐 藤 一 雄



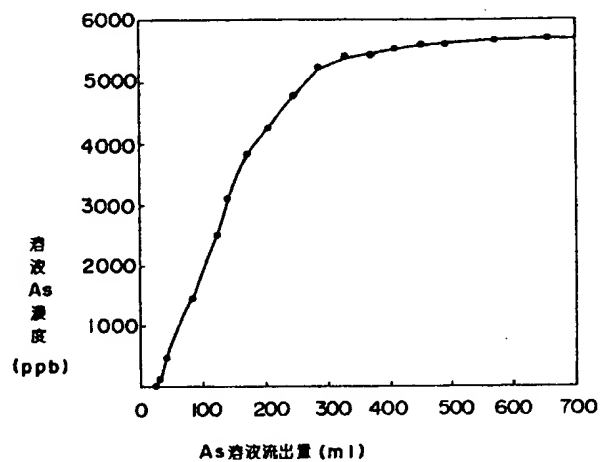
第2図



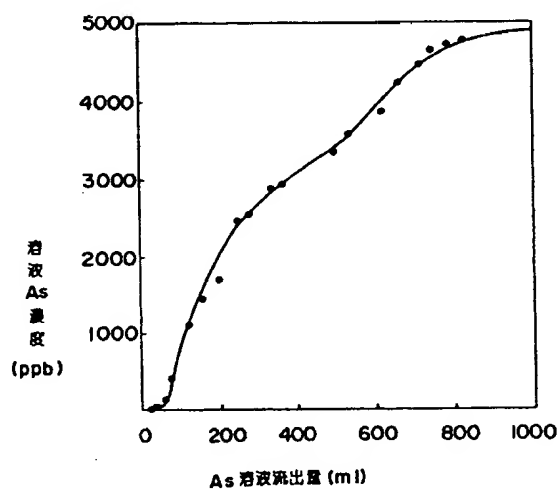
第3図



第 4 図



第 5 図



第 6 図